

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063754

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C09D183/04
G02B 1/10

(21)Application number : 10-234424

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.08.1998

(72)Inventor : SUZUKI KEITARO
KOYAMA KINYA
IIJIMA MOTOKO

(54) COATING COMPOSITION AND OPTICAL MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating composition that can give a plastic molded product a coating layer revealing no interference fringe on its surface and no unevenness in color reflection by using a specific silicon-containing substance or the like.

SOLUTION: This coating composition comprises (A) at least one silicon-containing substance selected from an organosilicon compound of the formula (R1 and R3 are each an alkyl or the like; R2 is a 1-8C alkyl or the like; and (a) and (b) are each 0, 1, 2 where a+b is 0, 1, 2) and the formula: [(R4)cSi(OR')33-c]2Y (R4 is a 1-5C alkyl; X is a 1-4C alkyl or the like; and Y is methylene), or its hydrolyzate, (B) a modified titanium oxide-zirconium oxide-stannic oxide complex colloidal particles prepared by using (i) titanium oxide-zirconium oxide-stannic oxide complex colloidal particles having a particle size of 2-50 nm as nuclei to coat these particles with (ii) a colloidal particles of tungsten oxide-stannic oxide-silicon dioxide complex having a particle size of 1-7 nm.

(R1) , (R2) , S i (OR') 3 - (a + b)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63754

(P2000-63754A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	2 K 0 0 9
G 0 2 B 1/10		C 0 2 B 1/10	Z 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-234424

(22) 出願日 平成10年8月20日 (1998.8.20)

(71) 出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 鈴木 啓太郎

千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業
株式会社袖ヶ浦工場内

(72) 発明者 小山 欣也

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 飯島 根子

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物及び光学部材

(57) 【要約】

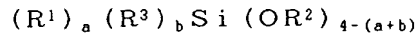
【課題】 耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたプラスチック成形物用コーティング組成物及び光学部材を提供する。

【解決手段】 (A) 成分：ケイ素含有物質と、
(B) 成分：酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子 (i) を核としてその表面を、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子 (i i) で被覆されることによって形成された粒子径 2.5~60 nm の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子、を含有するコーティング組成物。

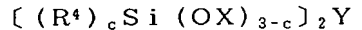
(2) 開2000-63754 (P2000-63754A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記 (A) 成分及び (B) 成分：



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子



(但し、 R^4 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 X は炭素数 1～4 のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数 2～20 のアルキレン基を示し、 c は 0 又は 1 の整数である。) で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のケイ素含有物質、(B) 成分：2～50 nm の粒子径を有し、0.05～1.0 の ZrO_2/TiO_2 モル比、及び 0.25～1.0 の $TiO_2/(ZrO_2 + SnO_2)$ モル比となる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子 (i) を核としてその表面を、重量比が WO_3/SnO_2 として 0.1～100、 SiO_2/SnO_2 として 0.1～100 であって粒子径 1～7 nm である酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子 (ii) で被覆されることによって形成された粒子径 2.5～60 nm の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子、を含有するコーティング組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のケイ素含有物質である請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項3】 (B) 成分の変性金属酸化物の粒子が、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体水性ゾルを金属酸化物 ($TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$) に換算して 100 重量部と、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体水性ゾルを金属酸化物 ($WO_3 + SnO_2 + SiO_2$) に換算して 2～100 重量部とを混合する事によって得られる請求項 1 又は請求項 2 に記載のコーティング組成物。

【請求項4】 (C) 成分として、金属塩、金属アルコキシド及び金属キレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属化合物を硬化触媒として含有する請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物。

【請求項5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材。

【請求項6】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物から成る硬化膜、衝撃吸収膜、及び反射防止膜を積層した膜を表面に有する光学部

(A) 成分：一般式 (I)



と結合しているものであり、 R^2 は炭素数 1～8 のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ 0、1、又は 2 の整数であり、 $a+b$ は 0、1、又は 2 の整数である。) 及び、一般式 (I)



材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素含有物質と、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子 (i) を核としてその表面を、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子 (ii) で被覆されることによって形成した変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子、を含有するコーティング組成物に関する。更にはこれらコーティング組成物によって形成した被覆物が耐温水性、耐候性および耐擦傷性に優れ、更にこの被覆物と無機酸化物の蒸着膜 (反射防止膜など) を積層した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下しないコーティング組成物及び光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック成形物は、軽量、易加工性、耐衝撃性等の長所を生かして多量に使用されているが、反面、硬度が不十分で傷付きやすい、溶媒に侵されやすい、帯電してほこりを吸着する、耐熱性が不十分等の欠点があり、眼鏡レンズ、窓材等として使用するには、無機ガラス成形体に比べ実用上不十分であった。そこでプラスチック成形体に保護コート进行することが提案されている。

【0003】特開昭52-11261号公報には、有機ケイ素化合物またはその加水分解物を主成分 (樹脂成分または塗膜形成成分) とするコーティング組成物が眼鏡レンズ用として使用されている。しかし、このコーティング組成物も未だ耐擦傷性が不満足であるため、さらにこれにコロイド状に分散したシリカゾルを添加したものが提案され (例えば特開昭53-111336号公報)、これも眼鏡レンズ用として実用化されている。

【0004】ところで、従来、プラスチック性眼鏡レンズは、大半がジエチレングリコールビスアリルカーボネートというモノマーを注型重合することによって製造されていた。このレンズは、屈折率が約 1.50 であり、ガラスレンズの屈折率約 1.52 に比べ低いことから、近視用レンズの場合、縁の厚さが厚くなるという欠点を有している。そのため近年、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートより屈折率の高いモノマーの開発が進められ、例えば、特開昭55-13747号公報、特

(3) 開2000-63754(P2000-63754A)

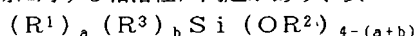
開昭56-166214号公報、特開昭57-23611号公報、特開昭57-54901号公報、特開昭59-133211号公報、特開昭60-199016号公報、特開昭64-54021号公報等の高屈折率樹脂材料が提案されている。

【0005】このような高屈折率樹脂レンズに対して、特開昭62-151801号公報や特開昭63-275682号公報のように、Sb、Tiの金属酸化物微粒子のコロイド分散体をコーティング材料に用いる方法も提案されている。

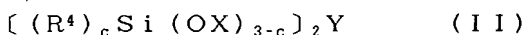
【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シリカゾルを添加したコーティング組成物は、塗膜に干渉縞が見え、レンズの見栄えが悪いという問題点があった。また、レンズでは、塗膜の上に反射防止膜（光学干渉理論にも基づく無機酸化物薄膜の多層構造膜からなる）を形成することが多い。この場合、反射防止膜が例えば、極薄い緑色の反射色を呈するが、この反射色がレンズ表面の位置に応じて変わり、むらがあるという問題点もあった。

【0007】さらに、酸化チタンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化チタンゾルのシランカップリングやその加水分解物に対する相溶性に問題があり、安



(但し、 R^1 及び R^3 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1、又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1、又は2の整数である。)及び、一般式(I I)



(但し、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 X は炭素数1～4のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数2～20のアルキレン基を示し、 c は0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、(B)成分：2～50nmの粒子径を有し、0.05～1.0の ZrO_2/TiO_2 モル比、及び0.25～1.0の $TiO_2/(ZrO_2+SnO_2)$ モル比となる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子(i)を核としてその表面を、重量比が WO_3/SnO_2 として0.1～1.00、 SiO_2/SnO_2 として0.1～1.00であって粒子径1～7nmである酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(ii)で被覆されることによって形成された粒子径2.5～60nmの

定性が悪く、またこのコーティング組成物により形成したコーティング層は耐水性に劣り、紫外線照射により青色に着色するという欠点があった。

【0008】酸化アンチモンゾルを使用したコーティング組成物の場合、酸化アンチモンゾルのシランカップリングやその加水分解物に対する相溶性、安定性は良好であるが、このコーティング組成物により形成したコーティング層は屈折率が十分に高くないという問題点があった。

【0009】従って、本発明は、 $nd=1.54\sim 1.71$ の中～高屈折率プラスチック成形物に対して、塗膜に干渉縞が見えず、かつ反射色にむらがない塗膜を与えるコーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

【0010】また、本発明は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたプラスチック成形物用コーティング組成物及び光学部材を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本願発明は請求項1として、下記(A)成分及び(B)成分：

(A)成分：一般式(I)

(I)

変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子、を含有するコーティング組成物である。

【0012】請求項2として、(A)成分が、一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である請求項1に記載のコーティング組成物である。

【0013】請求項3として、(B)成分の変性金属酸化物の粒子が、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体水性ゾルを金属酸化物($TiO_2+ZrO_2+SnO_2$)に換算して100重量部と、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体水性ゾルを金属酸化物($WO_3+SnO_2+SiO_2$)に換算して2～100重量部とを混合する事によって得られる請求項1又は請求項2に記載のコーティング組成物である。

【0014】請求項4として、(C)成分として、金属塩、金属アルコキシド及び金属キレートからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属化合物を硬化触媒として含有する請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のコーティング組成物である。

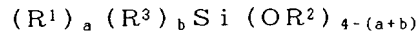
【0015】請求項5として、請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材である。

【0016】請求項6として、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のコーティング組成物から成る硬化

(4) 開2000-63754 (P2000-63754A)

膜、衝撃吸収膜、及び反射防止膜を積層した膜を表面に有する光学部材である。

【0017】



においては、 R^1 と R^3 が同一の有機基又は異なる有機基である場合や、 a と b が同一の整数又は異なる整数である場合の有機ケイ素化合物を含む。上記(A)成分中の一般式(I)で示される有機ケイ素化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラ

【発明の実施の形態】本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(I)、

(I)

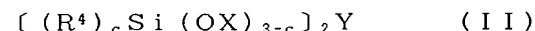
ン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせ

(5) 開2000-63754 (P2000-63754A)

せて使用することが出来る。

【0018】また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(I)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記R²の一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

【0019】本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(II)、



で表される有機ケイ素化合物は、例えば、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエトキシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

【0020】また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(II)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記Xの一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

【0021】本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、一般式(I)及び一般式(II)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。

【0022】本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、好ましくは一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。特に、R¹及びR³のいずれか一方がエポキシ基を有する有機基であり、R²がアルキル基であり、且つa及びbがそれぞれ0又は1であり、a+bが1又は2の条件を満たす一般式(I)の有機ケイ素化合物及びその加水分解物が好ましく、その好ましい有機ケイ素化合物の例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリ

シドキシプロピルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリアプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、α-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、α-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルビニルジエトキシシランである。

【0023】更に、好ましくはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン及びこれらの加水分解物であり、これらを単独で又は混合物として使用する事が出来る。また、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン又はこれらの加水分解物は、更に、一般式(I)においてa+b=0に相当する4官能の化合物を併用する事が出来る。4官能に相当する化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラtert-ブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン等が挙げられる。

【0024】本願発明の(B)成分に使用される変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子は下記の水性ゾルの製法で得られる。即ち、変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の安定な水性ゾルは、下記

(6) 開2000-63754 (P2000-63754A)

(a) 工程、(b) 工程、(c) 工程及び(d) 工程から製造される。

【0025】(a) 工程では核となる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子(i)の安定な水性ゾルが製造される。

【0026】(a-1) 工程で使用されるチタン塩としては四塩化チタン、硫酸チタン、硝酸チタン等が挙げられる。これらのチタン塩は水溶液で用いる事が好ましい。オキシジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム若しくはオキシ炭酸ジルコニウム等のオキシ無機酸ジルコニウム、又はオキシ酢酸ジルコニウム等のオキシ有機酸ジルコニウムが挙げられる。金属スズは粉末状又は粒状で用いることが出来る。例えばインゴットを溶解し噴霧凝固させて得られるアトマイゼーション法による金属スズ粉末や、インゴットを旋盤やヤスリ等により切削し製造されたフレーク状金属スズ粉末を用いる事が出来る。過酸化水素は、市販の35重量%濃度の水溶液を所望の濃度で用いる事が出来る。

【0027】(a-1) 工程ではチタン塩及びオキシジルコニウム塩の混合水溶液に、過酸化水素水及び金属スズを同時に又は交互に添加して、チタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を生成する工程である。攪拌機を備えた反応容器にチタン塩とオキシジルコニウム塩の混合水溶液を入れ、攪拌下に過酸化水素水と金属スズを各々、別々の添加口から同時に又は交互に添加する。上記の混合水溶液は、純水中にチタン塩とオキシジルコニウム塩を溶解する方法、チタン塩水溶液とオキシジルコニウム塩水溶液を混合する方法、チタン塩水溶液にオキシジルコニウム塩を添加する方法、又はオキシジルコニウム塩水溶液にチタン塩を添加する方法で得られる。(a-1) 工程の塩基性塩水溶液、及び以下に続く(a-2) 工程の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイドの凝集体を含むスラリーは酸性であるため、それら工程で使用される反応装置はガラス製反応装置やガラスライニング(ホウロウ)製反応装置を用いる事が好ましい。

【0028】過酸化水素水と金属スズの H_2O_2/Sn モル比は2~3に保持しつつチタン塩とオキシジルコニウム塩の混合水溶液中に添加する。より詳しくは、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して1/3~1/30重量部をそれぞれ分取して、チタン塩とオキシジルコニウム塩の混合水溶液への過酸化水素水の添加と、それに続く金属スズの添加そして2~20分間反応を行う一連の工程を、3~30回繰り返す分割添加の方法が挙げられる。また、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して1/3~1/30重量部をそれぞれ分取して、チタン塩とオキシジルコニウム塩の混合水溶液への金属スズの添加と、それに続く過酸化水素水の添加そして2~20分間反応を行う一連の

工程を、3~30回繰り返す分割添加の方法も挙げられる。

【0029】この時に、初めに全量の過酸化水素を酸性のチタン塩とオキシジルコニウム塩の混合物水溶液に加え、これに金属スズを加えると過酸化水素の大部分が反応の初期に分解してしまい過酸化水素の量が不足し、また過酸化水素の分解反応は発熱反応のため危険であり好ましくない。 H_2O_2/Sn モル比が3を少し越えても反応は可能であるが、大幅に越えることは上記理由から好ましくない。 H_2O_2/Sn モル比が2未満では酸化不十分となるため好ましくない。過酸化水素水と金属スズの添加時間は、例えばチタン塩とオキシジルコニウム塩の合計モル数で1モルが溶存する混合物水溶液を用いた場合に、0.4~10時間、好ましくは0.4~5時間をかけて添加することが出来る。この添加時間が0.4時間以下では発熱反応が激しくコントロールが出来なくなり、また未反応の金属スズが残存し易くなるため好ましくない。また、10時間以上でも良いが経済的でないため好ましくない。

【0030】(a-1) 工程において生成するチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩は、チタン成分、ジルコニウム成分及びスズ成分を酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)及び酸化第二スズ(SnO_2)に換算した ZrO_2/TiO_2 モル比が0.05~1.0、好ましくは0.1~0.5である。また、 $TiO_2/(ZrO_2+SnO_2)$ モル比が0.25~1.0、好ましくは0.4~4.0である。

【0031】 $TiO_2/(ZrO_2+SnO_2)$ モル比が0.25未満でもチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を作成できるが、カウンターアニオンのモル比が低下しコロイドが生成しやすく、また屈折率も低下するために好ましくない。またモル比が1.0を越えてもチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を作成できるが、これを用いて製造した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルの紫外線による変色の抑制効果が低下するために好ましくない。(a-1) 工程のチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液中の($TiO_2+ZrO_2+SnO_2$)に換算した総濃度は0.5~50重量%が好ましい。0.5重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。また50重量%を越える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、反応が不均一になるために好ましくない。

【0032】(a-1) 工程において水性媒体中での、チタン塩、オキシジルコニウム塩、金属スズ、及び過酸化水素水の反応は、30~95℃、好ましくは40~85℃で行われる。過酸化水素と金属スズとの反応は酸化反応であるため発熱反応となり、また過酸化水素の分解反応も同時に起こりこの反応も発熱反応であるため反応時の温度コントロールには注意が必要であり、必要に応じて冷却する事が出来る。反応温度は30℃未満でもよ

(7) 開2000-63754 (P2000-63754A)

いが、発熱反応であるために過剰の冷却が必要となり、反応に時間が懸かり過ぎ、経済的でない。反応温度が95℃以上の沸騰状態では(a-1)工程で粗大なコロイド粒子が生成してしまうため好ましくない。

【0033】(a-2)工程では、(a-1)工程で得られたチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩を加水分解する事によって、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイドの凝集体を得る工程である。

(a-2)工程においてチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液は、酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、及び酸化第二スズ(SnO_2)に換算した総濃度($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)が2~15重量%に調製する事が好ましい。2重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。また15重量%を超える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、加水分解反応が不均一になるために好ましくない。また粒子径をコントロールするために予め塩基性物質を添加しpH調整してから加水分解を行うことが出来る。上記の塩基性物質は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウム、及びエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン等のアルキルアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、及び第4級アンモニウム水酸化物等が挙げられる。そしてpHは1~2に調製する事が好ましい。

【0034】(a-2)工程において加水分解の温度は50~100℃の温度が好ましい。50℃未満でもよいが加水分解に時間が懸かりすぎるために好ましくない。100℃を越えて行ってもよいが、オートクレーブなどの特殊な水熱処理装置が必要となり、また水熱処理により生成したコロイドの二次凝集体が強固になり、得られる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

【0035】(a-2)工程において加水分解に要する時間は0.1~100時間が好ましい。0.1時間未満では加水分解が不充分となり好ましくない。また100時間を越えた場合は、一次粒子径が大きくなり、または強固な二次凝集体が形成されるために好ましくない。この(a-2)工程により得られる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の一次粒子径は2~50nm(ナノメートル)である。

【0036】(a-3)工程は、(a-2)工程で得られた酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイドの凝集体スラリー中から過剰な電解質(主にアニオン)を除去して、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子を解膠させてゾルを得る工程である。過剰な電解質を除去することにより酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子が一次粒子に近い状態で分散したゾルを得ることが出来る。この洗浄は凝集沈降させ、上澄みをデカンテーションする方法、限外濾過法、イオン交換法などに

より行うことができるが、多量の電解質を含む場合は限外濾過→注水→限外濾過の繰り返しによる洗浄方法が特に好ましい。

【0037】(a-3)工程で得られるゾル中の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の粒子径は2~50nmである。この2~50nmは一次粒子径として求められる。一次粒子径とは凝集形態にある酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の直径ではなく、個々に分離した時の1個の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の直径であり、電子顕微鏡によって測定することが出来る。この一次粒子径が2nm未満であると、これを用いて製造した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルの粘度が高くなり、耐水性も低下するので好ましくない。また一次粒子径が50nm以上の場合は、これを用いて製造した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

【0038】酸化チタン(TiO_2)は、紫外線吸収能を有しているため耐紫外線顔料やフィラーとして各種プラスチック、繊維などに0.1~10 μm 程度の粒子径のパウダーが添加され、使用されている。また、光学関連用途、例えば光学部材や透明性フィルムなどに塗布されるコーティング組成物にマイクロフィラーとして使用される酸化チタンは、一次粒子径が100nm以下、好ましくは20nm以下のゾルとして用いられている。一次粒子径が小さな酸化チタンは紫外線に対して非常に敏感になるため紫外線吸収効果が向上する反面、酸化チタンが紫外線により部分的に $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}$ への還元反応が起こり、濃青色に呈するという欠点を持っている。酸化第二スズ(SnO_2)も一次粒子径が100nm以下、特に30nm以下のゾルになると紫外線により部分的に $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}$ への還元反応が起こるため褐色あるいは青緑色を呈するという欠点を持っている。

【0039】酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルは、予めチタン塩とオキシジルコニウム塩の混合物水溶液に、過酸化水素と金属スズを $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比が2~3の範囲に保持しつつ添加、反応させてチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を作成し、これを加水分解することにより酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド水溶液が形成される。紫外線照射によってもそれぞれ単独の酸化物の時、又はそれぞれの酸化物が混合された時に比べて TiO や SnO への還元が著しく抑制され、ほとんど変色しなくなる。

【0040】電解質の除去、イオン交換、溶媒置換等の操作を行った後でも TiO_2 粒子、 ZrO_2 粒子、及び SnO_2 粒子に分離する様な事はない。

【0041】酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルは原子レベルで均一に複合(固溶)され

(8) 開2000-63754 (P2000-63754A)

ているため、各種セラミックス用材料として用いた場合、焼結温度の低減や、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ系のより均一な材料特性を供与することができる。

【0042】(b)工程で使用される酸化タングステン(WO_3)、酸化第二スズ(SnO_2)及び二酸化珪素(SiO_2)の複合体コロイド粒子(ii)を含有する安定な酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルの製造方法は、ゾルの製造に用いられるタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩の例としては、上記アルカリ金属、アンモニウム、アミン等のタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩等が挙げられる。特に、タングステン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、スズ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)及び珪酸ナトリウム(水ガラス)が好ましい。また、酸化タングステン、タングステン酸、スズ酸、珪酸等をアルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解したものも使用することが出来る。(b-1)工程の水溶液の調製方法としては、タングステン酸塩、スズ酸塩、珪酸塩の各粉末を水に溶解させ水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩水溶液、スズ酸塩水溶液、及び珪酸塩水溶液を混合して水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩とスズ酸塩の粉末及び珪酸塩の水溶液を水に添加して水溶液を調製する方法等が挙げられる。

【0043】タングステン酸塩の水溶液は、 WO_3 として0.1~15重量%濃度のものが好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。スズ酸塩の水溶液としては、 SnO_2 濃度0.1~30重量%程度が好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。珪酸塩の水溶液としては、 SiO_2 濃度0.1~30重量%程度が好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。

【0044】(b-1)工程での水溶液の調製は攪拌下に、室温~100℃、好ましくは、室温~60℃位で行うのがよい。混合すべき水溶液は、 WO_3/SnO_2 重量比として0.1~100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1~100が好ましい。

【0045】(b-2)工程では(b-1)工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程である。脱陽イオン処理の方法としては水素型イオン交換体と接触させる方法や塩析により行うことができる。ここで用いられる水素型陽イオン交換体としては、通常用いられるものであり、好都合には市販品の水素型陽イオン交換樹脂を用いることが出来る。

【0046】酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルに含まれる WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 複合体コロイド粒子は、電子顕微鏡によって粒子径を観測することができ、その粒子径は1~7nmである。このゾルのコロイド粒子の分散媒としては、水、親水性有機溶媒のいずれも可能である。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソブ

ロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

【0047】上記ゾルは、 WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 を WO_3/SnO_2 重量比として0.1~100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1~100の比率に含有する。

【0048】上記ゾルに含まれる WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 の合計の濃度は、通常40重量%以下、実用上好ましくは2重量%以上、好ましくは5~30重量%である。

【0049】上記ゾルはアルカリ成分を実質的に含有しないで安定に存在する事ができる。しかし、アルカリ成分を含有して安定化する事も可能である。そのアルカリ成分は、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、 NH_4 、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらアルカリ成分を WO_3 、 SnO_2 及び SiO_2 の合計量に対し約30重量%以下含有させる事ができる。また、これらは2種以上の混合して含有する事が出来る。上記ゾルは、1~11のpHを示し、無色透明乃至僅かにコロイド色を有する液である。そして、室温では3ヶ月以上、60℃でも1ヶ月以上安定であり、このゾル中に沈降物が生成することがなく、また、このゾルが増粘したり、ゲル化を起すようなことはない。

【0050】酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルは、酸化第二スズと酸化タングステンと二酸化珪素が原子レベルで均一に複合(固溶)して得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素からなる複合体粒子を含有する。従って、酸化タングステンゾル、酸化第二スズゾル及び二酸化珪素ゾルの3種のゾルを単に混合して得られるものではない。

【0051】酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素の複合体ゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素の複合体粒子が固溶体を形成している為に、溶媒置換によっても酸化タングステン粒子、酸化第二スズ粒子及び二酸化珪素粒子に分離する事はない。

【0052】酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素の複合体ゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズの複合ゾルに比べ、基材に被覆して被膜を形成した際に、耐水性、耐湿性、及び耐候性が向上する。

【0053】(c)工程では、(a)工程で得られた酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体水性ゾルを金属酸化物($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)に換算して100重量部と、(b)工程で得られた酸化タン

(9) 開2000-63754 (P2000-63754A)

グステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体水性ゾルを金属酸化物 ($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$) に換算して2～100重量部とを混合する工程である。

【0054】(c)工程では、(a)工程で得られた酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズの複合体コロイド粒子からなるゾルに、強撹拌下で(b)工程で得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素の複合体コロイド粒子からなるゾルを添加することによって、変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズの複合体コロイド粒子からなるゾルを製造することも可能である。

【0055】しかし、(b)工程で得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素の複合体コロイド粒子からなるゾルに、強撹拌下で(a)工程で得られた酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズの複合体コロイド粒子からなるゾルを添加することによって、変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズの複合体コロイド粒子からなるゾルを好ましく製造することが出来る。

【0056】この混合は0～100℃の温度、好ましくは、室温(20℃)～60℃で、5～60分程度で終了させることができる。この混合によって得られるべき変性されたコロイド粒子のゾルが、上記トータルの金属酸化物としての合計2～40重量%を含有するように、上記混合に用いられる酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルの濃度及び酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルの濃度を上記混合前に選定してから、これら両ゾルを混合するのが好ましい。

【0057】上記混合により、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルのコロイド粒子表面を上記酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆し、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズコロイド粒子を核としてその表面が酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体の性質を有するように変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子を生成させることができ、そしてこの変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子が液状媒体に安定に分散したゾルとして得ることができる。

【0058】本発明のゾルは、本願発明の目的が達成される限り、他の任意の成分を含有することができる。特にオキシカルボン酸類を TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 及び SiO_2 の合計量に対し約30重量%以下に含有させると更に改良されたゾルが得られる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール等が挙げられる。また、アルカリ成分としては、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n

ープロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンである。これらは2種以上を混合して含有することができる。また上記の酸性成分と併用することができる。これらを TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 及び SiO_2 の合計量に対し約30重量%以下に含有させることができる。

【0059】上記混合によって得られた変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズコロイド粒子は、電子顕微鏡によって観察することができ、ほぼ2.5～60nmの粒子径を有する。上記混合によって得られたゾルはpHが1～10を有しているが、チタン塩、ジルコニウム塩等に由来する Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- などのアニオンを多く含有しているために、コロイド粒子はミクロ凝集を起こしており、ゾルの透明性が低くなっている。

【0060】上記混合によって得られたゾル中のアニオンを(d)工程の陰イオンを除去することにより、pH3～11で、透明性の良い、安定な変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子のゾルを得ることができる。

【0061】(d)工程の陰イオン除去は上記混合によって得られたゾルを水酸基型陰イオン交換樹脂で0～100℃、好ましくは室温(20℃)～60℃の温度で処理することにより行われる。水酸基型陰イオン交換樹脂は市販品を用いることができるが、アンバーライトIR A-410のような強塩基型のものが好ましい。

【0062】(d)工程の水酸基型陰イオン交換樹脂による処理は上記(c)工程での混合によって得られたゾルの金属酸化物濃度が1～10重量%で行うのが特に好ましい。

【0063】(a)～(d)工程により得られた変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルの濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%まで常法、例えば蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。またこのゾルのpHを調整したい時には、濃縮後に、前記アルカリ金属、アンモニウム等の水酸化物、前記アミン、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、上記金属酸化物(TiO_2 と ZrO_2 と SnO_2)と(WO_3 と SnO_2 と SiO_2)の合計濃度が10～40重量%であるゾルは実用的に好ましい。

【0064】上記混合によって得られた変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体ゾルが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルア

(10) 第2000-63754 (P2000-63754A)

ルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

【0065】上記水と親水性有機溶媒との置換は、例えば蒸留置換法、限外濾過法等によって容易に行うことができる。

【0066】前記本発明による酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子によって表面が被覆され、変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子はゾル中で負に帯電している。

【0067】酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子は陽に帯電しており、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子は負に帯電している。従って、(c)工程の混合によりこの陽に帯電している酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の周りに負に帯電している酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子が電気的に引き寄せられ、そして陽帯電のコロイド粒子表面上に化学結合によって酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子が結合し、この陽帯電の粒子を核としてその表面を酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体が覆ってしまうことによって、変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子が生成したものと考えられる。

【0068】しかし、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子のゾルと、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子のゾルとを混合するときに、 WO_3 と SnO_2 と SiO_2 の合計量が、上記金属酸化物 ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$) 100重量部に対し2重量部より少ないと、安定なゾルが得られない。このことは、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子の量が不足するときには、この複合体のコロイド粒子による酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子を核とするその表面の被覆が不充分となり、生成コロイド粒子の凝集が起こり易く、生成ゾルを不安定にするものと考えられる。従って、混合すべき酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子の量は、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくともよいが、安定な変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズコロイド粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を越える量の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズ

-二酸化珪素複合体コロイド粒子のゾルと、生じた変性された酸化チタン-酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。

【0069】本発明のコーティング組成物は、(A)成分の有機ケイ素化合物100重量部と、(B)成分の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合体コロイド粒子1~500重量部とを混合する事により得られる。変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合体コロイド粒子が、1重量部未満では硬化膜の屈折率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定される。また、500重量部を越えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下をきたす可能性が大きくなるためである。

【0070】本願発明のコーティング組成物は、(C)成分として金属塩、金属アルコキシド及び金属キレートから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属化合物を硬化触媒として含有する事が出来る。上記の(C)成分を添加することにより、本願発明のコーティング組成物を光学基材表面に塗布して硬化させる時に、硬化反応を促進させ、短時間に十分に硬化させた膜を得ることが出来る。

【0071】上記の(C)成分は、有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ほう酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及び多価金属塩、更にアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシド及びこれらの金属キレート化合物があげられる。特に上記の(C)成分は金属キレート化合物が好ましい。この金属キレート化合物としては、アセチルアセトナト錯体が挙げられ、例えば、アルミニウムアセチルアセトネートが挙げられる。アセチルアセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ の CH_2 基からプロトンが1個解離した陰イオンはアセチルアセトナト配位子(略号acac)であって、アルミニウムアセチルアセトネートは、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ の構造を有する。

【0072】また、上記(C)成分は、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基を使用することも出来る。

【0073】本願発明のコーティング組成物は、種々の光学部材、例えばレンズとの屈折率に合わせるために微粒子状金属酸化物を含有することが出来る。これらの微粒子状金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム等が挙げられる。

【0074】また、本願発明のコーティング組成物は、光学部材の表面に塗布する時の濡れ性向上と、硬化して得られる膜の平滑性を向上させるために各種の界面活性剤を含有する事が出来る。更に、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も得られる膜の物性に影響を与えない限り添加す

(11) 第2000-63754 (P2000-63754A)

ることが出来る。

【0075】本願発明では、上記のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材が得られる。本願発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を光学部材上に形成する方法としては、上述したコーティング組成物を光学部材に塗布し、その後硬化する方法があげられる。塗布手段としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等の通常行われる方法が適用できるが、得られる膜の表面平滑性の点からディッピング法、スピン法が特に好ましい。

【0076】さらに上述したコーティング組成物を光学部材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤を用いる洗剤処理、さらには、各種樹脂を用いたプライマー処理を用いることによって光学部材と硬化膜との密着性を向上させることができる。

【0077】本発明のコーティング組成物は、光学部材上に塗布し、その後に硬化する事によって硬化膜とすることができる。本願発明のコーティング組成物の硬化は、熱風乾燥または活性エネルギー線照射によって行うことが出来る。熱風乾燥を用いる場合は、70～200℃の熱風中に行うことがよく、特に好ましくは90～150℃が好ましい。また、活性エネルギー線としては、遠赤外線を用いる事ができ、熱による損傷を低く抑えることができる。

【0078】本願発明では、上記のコーティング組成物から成る硬化膜、衝撃吸収膜、及び反射防止膜を積層した膜を表面に有する光学部材を得ることが出来る。

【0079】この反射防止膜は、本願発明のコーティング組成物から成る硬化膜の上に設けることが出来る。この反射防止膜は、多層膜とすることが好ましく、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層して得られる。この反射防止膜に用いる高屈折率膜としては、酸化ジルコニウム蒸着膜、又は酸化ジルコニウムに酸化タンタル及び酸化イットリウムを含む金属酸化物の混合蒸着膜があり、また、この反射防止膜に用いる低屈折率膜としてはシリカの蒸着膜が挙げられる。上記の酸化ジルコニウム蒸着膜、又は酸化ジルコニウムに酸化タンタル及び酸化イットリウムを含む金属酸化物の混合蒸着膜は、酸化ジルコニウム粉末を単独で、又は酸化ジルコニウム粉末に酸化タンタル粉末、酸化イットリウム粉末を混合し、加圧プレス、焼結等によりペレット状にしたものを電子ビーム加熱法により、本願発明のコーティング組成物から成る膜上に蒸着させることにより反射防止膜を設けることが出来る。

【0080】衝撃吸収膜は耐衝撃性を向上させる。この衝撃吸収膜はポリアクリル酸系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂等で構成される。

【0081】また、本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜は、高い屈折率を有する為にそれ自体で反射防

止膜として使用する事ができ、更に、防曇、フォトリソミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

【0082】本願発明に用いられる光学部材は、透明性プラスチック成形体が好ましく、その透明性プラスチックとしては、例えば眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどが挙げられる。

【0083】本願発明のコーティング組成物は、(A)成分として一般式(I)及び一般式(II)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質と、(B)成分として2～50nmの粒子径を有し、0.05～1.0の ZrO_2/TiO_2 モル比、及び0.25～1.0の $TiO_2/(ZrO_2+SnO_2)$ モル比となる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子(i)を核としてその表面を、重量比が WO_3/SnO_2 として0.1～100、 SiO_2/SnO_2 として0.1～100であって粒子径1～7nmである酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子(ii)で被覆されることによって形成された粒子径2.5～60nmの変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイド粒子を含有する。本願発明のコーティング組成物は、(A)成分の有機ケイ素化合物を酸性水溶液で加水分解し、(B)成分を含有するオルガノゾルと混合する事によって好ましく製造することが出来る。この(B)成分のオルガノゾルは、メタノール溶媒に変性金属酸化物の粒子を分散したゾルを好ましく用いることが出来る。

【0084】上記のコーティング組成物は、光学部材に塗布し硬化させることにより、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性を有し、特に耐水性に優れ、しかも屈折率が1.54以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材が得られる。

【0085】以下の実施例に具体例を詳述する。しかし、本願発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0086】

【実施例】A. 酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルの調製

(b-1)工程：珪酸ナトリウム水溶液(3号珪そう：富士化学(株)製、 SiO_2 に換算して29.0重量%、 Na_2O に換算して9.5重量%を含有する。)34.7gを水769.2gに溶解し、ついでタングステン酸ナトリウム Na_2

【0087】 $WO_4 \cdot 2H_2O$ (試薬一級： WO_3 に換算して71重量%を含有する。)10.6gおよびスズ酸ナトリウム $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ (試薬特級 SnO_2 に

(12) 頁2000-63754 (P2000-63754A)

換算して56重量%を含有する。)13.5gを溶解する。

【0088】(b-2)工程：これを水素型陽イオン交換樹脂(オルガノ製アンバーライトIR-120B)充填のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル(pH2.05、 WO_3 に換算して0.63重量%、 SnO_2 に換算して0.63重量%、 SiO_2 に換算して0.84重量%、 WO_3/SnO_2 重量比1.0、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比1.33、粒子径2~3nm)を1200g得た。

【0089】製造例1(変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合ゾルの製造)

(a-1)工程：四塩化チタン(TiO_2 に換算して27.2重量%、Clに換算して32.0重量%、住友シックス(株)製)587.5g(TiO_2 に換算して159.8g含有する。)とオキシ塩化ジルコニウム35.65g(ZrO_2 に換算して24.6g含有する。)、水708.55gを3リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり四塩化チタンとオキシ塩化ジルコニウム混合水溶液1331.7g(TiO_2 に換算して12.0重量%、 ZrO_2 に換算して1.85重量%)を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら60℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水(工業用)194.5gと金属スズ粉末(山石金属(株)製AT-Sn、No.200)95.0gを添加した。

【0090】過酸化水素水と金属スズの添加は始めに過酸化水素水38.9gを次いで金属スズを19.0gを徐々に加え、反応が終了するのを待って(5~10分)過酸化水素水と金属スズの添加を繰り返す方法で5回分割添加を行った。反応は発熱反応のため金属スズの添加により80~85℃になり反応が終了すると冷却のために60~70℃に低下した。従って反応温度は60~85℃であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比で2.5であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は1.0時間であった。尚、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液1605gを得た。得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液中の酸化チタン濃度は9.96重量%、酸化ジルコニウム濃度は1.53重量%、酸化第二スズ濃度は7.51重量%、 Zr/Ti モル比は0.1で、 $\text{Ti}/(\text{Zr}+\text{Sn})$ モル比2.0であった。また $(\text{Ti}+\text{Zr}+\text{Sn})/\text{Cl}$ モル比は0.53であった。

(a-2)工程：(a-1)工程で得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液1605gに28重量%アンモニア水250g、水4244gを添加し、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ に換算して5重量%の水溶液とした。この水溶液を95~98℃で12時間加

水分解を行い、一次粒子径4~8nmの酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイドの凝集体を得た。

(a-3)工程：(a-2)工程で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約20リットルを用いて濃縮→注水→濃縮を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル5647gを得た。

(c)工程：Aの(b-2)工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合ゾル1200g($\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$ に換算して26.6g)に攪拌下に、室温で(a-3)工程で調製した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合ゾル2463.2g($\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ に換算して133.0g)を30分で添加し、30分間攪拌を続行した。得られた混合液は酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズコロイド($\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$)と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイド($\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$)の比は $(\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{SiO}_2)/(\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2)$ 重量比0.20、pH2.15、全金属酸化物4.36重量%であり、コロイド粒子のマイクロ凝集による白濁傾向を示した。

(d)工程：(c)工程で得た混合液3663.2gにジイソプロピルアミン5.3gを添加し、その後、水酸基型陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410)を充填したカラムに室温で通液することにより変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合体水性ゾル(希薄液)3896.7gを得た。このゾルは全金属酸化物4.05重量%、pH9.47で白濁傾向を示すが、ついで80℃で1hr加熱熟成することによって透明性の良いゾルを3856.2g得た。

(d)工程で得られた変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル(希薄液)を、分画分子量10万の限外濾過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル525.7gを得た。このゾルは比重1.314、pH7.41、粘度25.4(B型粘度計No.1ローター)cpで安定であった。上記の高濃度の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル150.1gに攪拌下に、室温で酒石酸1.37g、ジイソプロピルアミン1.78g、消泡剤(サンノブコ社製SNディフォーマー483)1滴を加え、1時間攪拌した。この調整ゾルのpH7.02であった。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール7リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合メタノール

(13) 第2000-63754 (P2000-63754A)

ゾル138.4gを得た。このゾルは比重1.074、 pH 6.70(水との等重量混合物)、粘度3.0cP、全金属酸化物($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ に換算して)30.1重量%を含有し、水分0.76重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は6~11nmであった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヵ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.85であった。

【0091】製造例2(変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合ゾルの製造)

(a-1)工程: 四塩化チタン(TiO_2 に換算して27.2重量%、 Cl に換算して32.0重量%、住友シチックス(株)製)587.5g(TiO_2 に換算して159.8gを含有する。)とオキシ塩化ジルコニウム35.65g(ZrO_2 に換算して24.6gを含有する。)、水708.55gを3リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり四塩化チタンとオキシ塩化ジルコニウム混合水溶液1331.7g(TiO_2 に換算して12.0重量%、 ZrO_2 に換算して1.85重量%)を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら60℃まで加温した後、冷却しながら35%過酸化水素水(工業用)738.0gと金属スズ粉末(山石金属(株)製AT-Sn、No.200)448.4gを添加した。

【0092】過酸化水素水と金属スズの添加ははじめに過酸化水素水41.0gを次いで金属スズを24.9gを徐々に加え、反応が終了するのを待って(5~10分)過酸化水素水と金属スズの添加を繰り返す方法で17回分割添加し、最後だけ過酸化水素水45.0gを次いで金属スズを24.9gを添加し、トータル18回の分割添加で行った。反応は発熱反応のため金属スズの添加により80~85℃になり反応が終了すると冷却のために60~70℃に低下した。従って反応温度は60~85℃であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比で2.5であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は1.0時間であった。尚、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液2266gを得た。得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液中の酸化チタン濃度は7.05重量%、酸化ジルコニウム濃度は1.08重量%、酸化第二スズ濃度は25.13重量%、 Zr/Ti モル比は0.1で、 $\text{Ti}/(\text{Zr} + \text{Sn})$ モル比2.0であった。また $(\text{Ti} + \text{Zr} + \text{Sn})/\text{Cl}$ モル比は1.06であった。

(a-2)工程: (a-1)工程で得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液2266gに、水12810gを添加し、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算して5重量%の水溶液とした。この水溶液を

95~98℃で12時間加水分解を行い、一次粒子径4~8nmの酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイドの凝集体を得た。

(a-3)工程: (a-2)工程で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約20リットルを用いて濃縮→注水→濃縮を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル14780.4gを得た。

(c)工程: Aの(b-2)工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合ゾル1200g($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ に換算して26.64g)に攪拌下に、室温で(a-3)工程で調製した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合ゾル2607.9g($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算して133.0g)を30分で添加し、30分間攪拌を続行した。得られた混合液は酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズコロイド($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合コロイド($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)の比は($\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$)/($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$)重量比0.20、 pH 2.50、全金属酸化物4.63重量%であり、コロイド粒子のマイクロ凝集による白濁傾向を示した。

(d)工程: (c)工程で得た混合液3441.3gにジイソプロピルアミン5.3gを添加し、その後、水酸基型陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410)を充填したカラムに室温で通液することにより変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル(希薄液)4473gを得た。このゾルは全金属酸化物3.57重量%、 pH 10.03で、白濁傾向を示すが、ついで80℃で1hr加熱熟成することによって透明性の良いゾルを得た。(d)工程で得られた変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル(希薄液)を、分画分子量10万の限外濾過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル639.0gを得た。このゾルは比重1.210、 pH 7.72、粘度16.0(B型粘度No.1ローター)cPで安定であった。

【0093】上記高濃度の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合水性ゾル230.0gに攪拌下に、室温で酒石酸1.46g、ジイソプロピルアミン1.90g、消泡剤(サンノブコ社製SNディフォーマー483)1滴を加え、1時間攪拌した。この調整ゾルの pH は7.62であった。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、液温30℃以下でメタノール8リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化第二スズ複合メタ

(14) 冊2000-63754 (P2000-63754A)

ノールゾル170.2gを得た。このゾルは比重0.992、pH6.53(水との等重量混合物)、粘度2.7cP、全金属酸化物($TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ に換算して)22.5重量%、水分0.45重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は6~11nmであった。

【0094】このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヵ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.90であった。

【0095】製造例3(酸化チタンメタノールゾルの製造)

四塩化チタン(TiO_2 に換算して27.2重量%、Clに換算して32.0重量%、住友シチックス(株)製)587.5g(TiO_2 に換算して159.8g)と水2608.5gを3リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり四塩化チタン水溶液3196g(TiO_2 に換算して5.0重量%)を作成した。この水溶液に28%アンモニア水50gをガラス製攪拌棒で攪拌しながら添加した後、この水溶液を95℃で10時間加水分解を行い、一次粒子径4~8nmの酸化チタンコロイドの凝集体を得た。

【0096】この酸化チタンコロイドの凝集体スラリーを5B濾紙を用いて吸引濾過を行い、次いで水約40リットルを用いて注水洗浄し、過剰な電解質を除去し、酸化チタンのウェットケーキ620gを得た。得られたウェットケーキを水2576gに分散させた後、イソプロピルアミン8.0gを添加し、アルカリ性とした後、陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410、オルガノ(株)製)200ミリリットルを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン水性ゾル3890gを得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、アルカリ性酸化チタン水性濃縮ゾル1070gを得た。得られたゾルに攪拌下、酒石酸12.1g、ジイソプロピルアミン26.1gを添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール25リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタンメタノールゾル775.2gを作成した。得られたメタノールゾルは比重0.970、粘度4.5mPa·s、PH(1+1)8.98、電導度1600 μ S/cm、 TiO_2 20.2重量%、水分3.4重量%であった。

【0097】(コーティング液の作製)

実施例1

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した(A)成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン105.3重量部を加え、攪拌しながら0.01規定の塩酸36.8重量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を

得た。つぎに(B)成分として前述の製造例1で得た変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル($TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ として30.1重量%)397.8重量部、ブチルセロソルブ65重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート4.2重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物142.1重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

【0098】実施例2

実施例1に用いた製造例1の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾルの代わりに製造例2の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル($TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ として22.5重量%)539.2重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0099】実施例3

実施例1に用いた(A)成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに同じ(A)成分に該当するテトラエトキシシラン22.3重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン77.9重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート2.6重量部、過塩素酸アンモニウム0.5重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0100】実施例4

実施例3に用いた製造例1の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾルの代わりに製造例2の変性された酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル($TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ に換算して22.5重量%)539.2重量部を用いた以外は実施例1と同様に行った。(A)成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン74.2重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン31.1重量部を用いた以外は実施例2と同様に行った。

【0101】比較例1

実施例1で用いたゾルの代わりに、製造例3で作製した酸化チタンメタノールゾル(TiO_2 に換算して20.2重量%)を643.6重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。

【0102】比較例2

実施例1で用いたゾルの代わりに、7.2nmの粒子径を有する酸化スズのコロイド粒子を核として、その表面が WO_3/SnO_2 重量比5.12であって粒子径5nmである酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径約18nmの変性酸化スズメタノールゾル[($WO_3 + SnO_2$)/ SnO_2 の重量比0.46、 $WO_3 + SnO_2$ に換算した全金属酸化物を30.0重量%含有する]433.3重量部の割合で用いた以外はすべて実施例1と同様に行

(15) 頁2000-63754 (P2000-63754A)

った。

【0103】比較例3

実施例1で用いたゾルの代わりに、コロイダルシリカ（メタノールゾル、 SiO_2 として20重量%、粒子径15nm）を650.0重量部用いた以外はすべて実施例1と同様に行った。

【0104】（硬化膜の形成）市販の屈折率 $n_D = 1.59$ のポリカーボネートの板を用意し、これにスピンコート法で上記のコーティング組成物を塗布し、120℃で2時間加熱処理をして、塗膜を硬化させた。

【0105】なお、本実施例および比較例で得られた、硬化膜を有する光学部材は、以下に示す測定方法により諸物性を測定した。

【0106】（1）耐擦傷性試験

スチールウール#0000で硬化膜表面を擦って傷の付きにくさを目視で判断した。判断基準は次のようにした。

【0107】

A・・・強くこ擦ってもほとんど傷が付かない

B・・・強く擦るとかなり傷がつく

C・・・光学基材と同等の傷が付く

（2）干渉縞の有無

蛍光灯下で硬化膜を有する光学部材を目視で判断した。判断基準は次の通りである。

【0108】

A・・・干渉縞がほとんど見えない

B・・・少し見える

C・・・かなり見える

（3）密着性試験

硬化膜に1mm間隔で、100目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ（商品名“セロテープ” ニチバン（株）製品）と強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。

【0109】（4）耐温水性試験

80℃の温水に光学部材を2時間浸漬し、前述した同様の密着性試験を行った。

【0110】（5）透明性試験

暗室内、蛍光灯下で硬化膜にくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次の通りである。

【0111】A・・・くもりがほとんど見えない。

【0112】B・・・少し見える。

【0113】C・・・かなり見える。

【0114】以下の（6）、（7）の2つの試験は、硬化膜の上に後述する無機酸化物の蒸着膜からなる反射防止膜を施してある。

【0115】（6）耐候性試験

得られた光学部材を1ヶ月間屋外暴露を行い、暴露後の光学部材の外観の変化を目視で判断した。

【0116】

【表1】

表1

例	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐温水性	透明性	耐候性
実施例1	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例2	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例3	A	A	良好	良好	A	異常なし
実施例4	A	A	良好	良好	A	異常なし
比較例1	C	A	一部剥離	剥離	B～C	青変
比較例2	B	A	良好	一部剥離	A	黄変
比較例3	A	C	良好	良好	A	異常なし

【0117】

【発明の効果】本発明のコーティング組成物によって得られる硬化膜は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性の向上したコーティング層となる。さらにこのコーティング層の上に形成される反射防止膜（無機酸化物やフッ化物など）、金属蒸着膜などとの接着性も良好である。

【0118】本発明の光学部材は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特

に耐水性に優れたものであり、しかも屈折率が1.54以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材となる。

【0119】本発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

(16) 冊2000-63754 (P2000-63754A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 2K009 AA02 AA12 AA15 BB24 CC09
CC42 DD02 DD06
4J038 DL05 DL051 DL052 DL071
DL072 DL081 DL082 DL09
DL091 DL10 DL101 HA216
HA226 HA256 HA326 HA366
HA436 HA476 JA23 JA35
JB01 JC38 KA04 KA15 KA20
NA11 NA19 PB08 PC08